

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：14602

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24650467

研究課題名(和文) アパレル水系洗浄プロセスへの大気圧プラズマ処理の導入

研究課題名(英文) Introduction of atmospheric pressure plasma to aqueous detergent process of apparel

研究代表者

後藤 景子 (Gotoh, Keiko)

奈良女子大学・研究院生活環境科学系・教授

研究者番号：30243356

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：大気圧プラズマを用いて被洗物の前処理を行い、洗浄性を向上させることを試みた。人工汚染布を用いた結果から、疎水性の大きい繊維や汚れではプラズマ処理により汚れの除去が促進され、再付着が抑制される結果が得られた。さらに布の損傷がなく、殺菌効果があるという結果を得た。次に、PETのフィルム、メッシュおよび布を用い、ステアリン酸汚れを付着させた。顕微鏡画像処理法と表面反射率法で汚れの除去率を求めたところ、いずれも洗浄前にプラズマ処理を行うと汚れの脱離が促進されるという結果を得た。さらに、水晶振動子法を用いて付着重量を求める方法で洗浄性評価を行い、プラズマ処理効果を確認した。

研究成果の概要(英文)：To improve textile detergency in aqueous solutions, an atmospheric pressure plasma (APP) treatment was performed as a pre-treatment of laundering. For hydrophobic fibers and soils, the removal and the redeposition were found to promote and prevent, respectively, by the APP treatment. The APP impact damage to the fabrics was small and a drastic sterilization effect of the APP was confirmed. Using three PET substrate (film, mesh and fabric) soiled with stearic acid, the enhancement of the soil removal by the APP exposure was observed as a result of detergency evaluation by the microscopic image analysis and the surface reflectance measurement. Furthermore, the APP detergency effect was confirmed from the deposited mass of soil by the quartz crystal microbalance technique. Conclusively, it was shown that APP exposure can be utilized for the pre-treatment of wet cleaning.

研究分野：被服学

キーワード：大気圧プラズマジェット 人工汚染布 水晶振動子 ポリエチレンテレフタレート 洗浄性 殺菌性 親水化

## 1. 研究開始当初の背景

アパレル製品は着用により汚れや臭いが付着し、美観や機能が低下する。さらに、放置すると菌の繁殖により極めて不衛生な状態となる。健康で快適な衣生活を営むにはアパレル製品の洗浄が欠かせないが、洗浄には液体、洗剤および機械力を必要とし、資源やエネルギーの消費、並びに環境負荷を伴う。洗浄液体には水と有機溶剤があるが、水は環境や人体にとって安全な物質であるばかりでなく、多くの汚れ物質を溶解する優れた洗浄媒体である。しかしながら、有機溶剤に較べて油汚れの洗浄性に乏しく、加えて被洗物の損傷が起りやすい。一方、有機溶剤を用いたドライクリーニングでは、布の損傷が起りにくく、油汚れの溶解除去が容易で繰り返し使用可能であるという利点がある。反面、水溶性汚れは極めて除去しにくいという欠点があり、洗剤濃度や溶剤管理が適正でないと布への汚れの再汚染が起りやすく、アパレル素材の多様化に伴うクリーニング事故が多発している。さらに、溶剤の環境や人体への影響も問題となっており、幾つかの新規溶剤が提案されているが、いずれも決定的なものはない。

上記の現状を背景として、商業洗濯において従来の有機溶剤を用いたドライクリーニングだけでなく、水を用いたウェットクリーニングが推進されている。石油資源の枯渇を念頭に置き、環境保全や人体安全性を考慮した持続可能なアパレル製品の洗浄方式を追求するとすれば、洗浄媒体として使用可能な液体は必然的に水しかない。しかしながら、上記のように水系洗浄では油汚れや疎水性汚れの洗浄性に問題があり、これを向上させることが課題となる。

## 2. 研究の目的

着用したアパレル製品の美観や機能性回復を効率的に行うため、環境負荷の少ないプラズマ処理技術を利用し、汚れ除去効果と同時に抗菌防臭効果が付与できる新規洗浄技術開発のための基本的情報を得ることを目的とする。プラズマ源として、空气中で処理が可能な大家圧プラズマ (APP) ジェットを用いる。この装置は放電極から試料を離して処理するため、処理の自由度が大きい、損傷を受けにくい、並びに試料の厚み

や形状を問わないという利点がある。さらに、インラインで超高速連続処理も可能である。実在系での効果を調べるとともに、モデル系を用いて基礎データの収集を行い、本技術の有効性を検証する。

## 3. 研究の方法

(1) 汚染前および汚染後のプラズマ処理効果の比較

### ①試料

原白布にはポリエステルフィラメント加工布を用いた。固体粒子汚れのモデルにはカーボンブラック、油汚れのモデルにはオレイン酸とステアリン酸、および油汚れのインジケータとして油溶性染料 Sudan III を用いた。洗浄液は塩化ナトリウム、水酸化ナトリウム、硫酸ドデシルナトリウム (SDS)、および超純水を用いて調製した。

### ②人工汚染布の作製

カーボンブラック/エタノール、オレイン酸/SudanIII/エタノールおよびステアリン酸/SudanIII/アセトンをそれぞれ超音波照射により均一に混合して汚染浴を調製した。各汚染浴に 50×50 mm<sup>2</sup> に切断した布 1 枚を水平に入れ、超音波を照射しながら 3 分間汚染して引き上げた。汚染後は布を乾燥し、冷蔵庫で 1 週間保管した。

### ③大気圧プラズマ処理

原白布および汚染布への APP ジェット処理は Plasma treat 社製プラズマ処理装置を用いて行った。ノズルジェットを垂直に固定し、その真下の試料台に人工汚染布を置く。気体源に窒素を用いてジェットを噴出しながら、試料台を一定速度で左右に動かす方法で処理を行った。

### ④洗浄性の評価

ビーカーに洗剤水溶液を入れ、汚染布 1 枚と原白布 1 枚を重ねて水平に浸漬し、25℃、浴比 1:30 で 5 分間の洗浄を行った。汚れ除去の機械力として超音波と振とうを用いた。また、機械力を与えない静置洗浄も行った。さらに、ISO6330: 2000 (E) に準拠して、ポリエステル負荷布 (200 × 200 mm<sup>2</sup>) の角付近に汚染布を縫い付け、洗浄試験機 Wascator を用いて Normal で洗浄を行った。

洗浄後の布は、水で 1 分間の振りすすぎを行って風乾した。いずれも表面反射率を分光色差計で測定し、布の色の濃さに相当するク

ベルカムンク関数を算出した。

汚れの洗浄率 D は洗浄前後の汚染布および原白布の K/S 値から (1) 式を用いて算出した。

$$D = \frac{(K/S)_s - (K/S)_w}{(K/S)_s - (K/S)_0} \times 100 \quad (1)$$

ここで下添字 S, W および 0 はそれぞれ洗浄前の汚染布, 洗浄後の汚染布および洗浄前の原白布を表す。また, 次式より汚れの再汚染の程度 SR を求めた。

$$SR = \frac{(K/S)_{ow} - (K/S)_0}{(K/S)_s - (K/S)_w} \quad (2)$$

ここで下添字 OW は洗浄後の原白布を示す。

実験は 25°C の実験室中で行った。

(2) 人工汚染布を用いた実用系へのプラズマ処理適用の検討

#### ①試料

用いた布はポリエステル, ナイロン, アクリル, アセテートおよび綿の各平織布である。用いた汚れのモデルは (1) ①と同様である。洗浄液は, 硫酸ドデシルナトリウムと超純水を用いて調製した。

抗菌試験の菌種として, 黄色ぶどう球菌 (JIS K3703-3:2008, NBRC 1273) を用いた。培地には, ブイヨン寒天培地を用いた。

#### ②人工汚染布の作製

(1) ②で記載した通りである。

#### ③染色布の作製

布は 50×50mm<sup>2</sup> に裁断した。ポリエステル布は, 分散染料と分散剤を含む水溶液中で, 圧力釜を用いて沸騰状態で 90 分間の染色を行った。染色後は還元洗浄を行った。ナイロン布は, 染料と助剤を含む水溶液中で, 100°C で 40 分間の染色を行い, 染色後はフィックス処理を行った。アセテート布は, 分散染料と分散剤を含む水溶液中で, 90°C, 30 分間の染色を行った。染色後はソーピング処理を行った。綿布は, 反応染料と助剤を含む水溶液中で, 60°C, 50 分間の染色を行った。染色後はソーピング処理とフィックス処理を行った。

#### ③大気圧プラズマ処理

原白布, 汚染布および染色布への APP 処理は (1) ③で述べた方法で行った。

#### ④洗浄性の評価

洗浄実験の方法および洗浄性の評価法は (1) ④と同様である。汚れ除去の機械力には超音波を用いた。

#### ⑤抗菌試験

布は予めオートクレーブで滅菌した。培地を用いて 37°C で 18 h 前培養した試験菌を菌数が 1×10<sup>7</sup> 個/ml になるように調製した。

布の中央付近数カ所に, 試験菌液を滴下接種して室温で 5 分間静置したのち, APP 処理を行った。各検体を滅菌済み試験管に入れ, 各検体から菌を洗い出した。洗い出し液を 0.85% 生理食塩水で希釈し, 生菌数を混積平板培養法によって測定した。

#### ⑥布の損傷評価

APP 処理前後の原白布および染色布の可視表面反射スペクトルを分光式差計を用いて測定した。原白布については, JIS Z 8715 に準拠して, 白色度指数 WL を求めた。さらに JIS Z 8729 に準拠して APP 処理前後の原白布の色差  $\Delta E^*_{ab}$  を求めた。染色布については, 最大吸収波長における K/S 値を求めた。

引張強伸度は JIS L1095 に準拠して測定した。APP 処理前後の原白布から糸を抜き取り, つかみ間隔 250 mm で引っ張り, 荷重のピーク値およびそのときの伸度を測定した。

引張強伸度の測定は 20°C, 65%RH の恒温恒湿室中で, それ以外の実験は 25°C の実験室中で行った。

(3) モデル洗浄系を用いたプラズマ処理効果の検証

#### ①試料

PET 基質にはフィルム, メッシュ, および布を用い, いずれも 10×40 mm<sup>2</sup> に裁断した。また, PET 膜スピンコート水晶振動子も基質として用いた。油汚れのモデルにはステアリン酸を用いた。洗浄液は塩化ナトリウム, 水酸化ナトリウム, および硫酸ドデシルナトリウム, および超純水を用いて調製した。

#### ②基質への汚れの付着

ステアリン酸の付着は, フィルムおよび水晶振動子ではステアリン酸/アセトン溶液を噴霧したのち乾燥して行った。メッシュまたは布ではステアリン酸/ Sudan III/アセトン汚染浴に浸漬したのち乾燥させた。

### ③大気圧プラズマ処理

ステアリン酸を付着させた基質へのAPP処理は(1)③で述べた方法で行った。

### ④表面キャラクタリゼーション

APP処理前後のPETフィルムおよびステアリン酸膜のぬれ性は、静滴法により水の接触角を測定して評価した。また、表面の化学組成はX線光電子分光分析で調べた。

### ⑤洗浄性の評価

処理後の基質を0.02 dm<sup>3</sup>の洗浄水溶液中に垂直に浸漬し、5分間の攪拌洗浄を行った。

洗浄性評価は、フィルムでは顕微鏡画像を二値化して汚れの付着面積率を求める方法、メッシュおよび布では(1)④で述べた表面反射率法、並びに水晶振動子では周波数から汚れの付着重量を求める方法で行った。

## 4. 研究の成果

### (1) 汚染前および汚染後のプラズマ処理効果の比較

#### ①各種洗浄液中での超音波洗浄結果

各種洗浄液中でポリエステル汚染布の超音波洗浄を行って得られた結果をFig. 1に

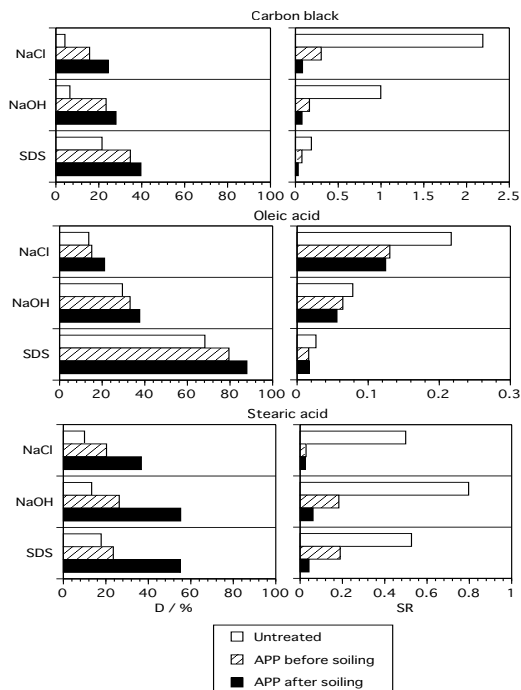


Fig. 1 各種洗浄液中で超音波洗浄したときの洗浄性に及ぼすAPP処理効果

示す。カーボンブラックの除去が最も困難で、かつ、布への再付着も大きいことがわかる。また、液体油汚れオレイン酸が最も除去されやすく再付着も小さいこと、固体油汚れのステアリン酸は除去しにくく再付着しやすいという結果が得られた。汚れを付着させる

前のポリエステル布にAPP処理すると洗浄率が増大し、かつ汚れ付着が抑えられることがわかった。この原因はポリエステル布の親水化によると考えられる。汚れ付着後に布をAPP処理すると、洗浄率の増大と汚れ付着の抑制がさらに助長されることがわかった。これはポリエステル布と汚れの同時親水化によると考えられるが、この効果は疎水性の大きいステアリン酸で顕著であった。

### ②各種機械力によるドデシル硫酸ナトリウム水溶液中での洗浄結果

SDS水溶液中で浸漬洗浄(機械無)、振とう洗浄、超音波洗浄およびWascator洗浄を行って得られた結果をFig. 2に示す。いずれの汚れでもFig. 1の結果とほぼ同様の傾向を示し、APP処理はポリエステル布に汚れを付着させた後に行った方が、洗浄効果が高いことがわかった。

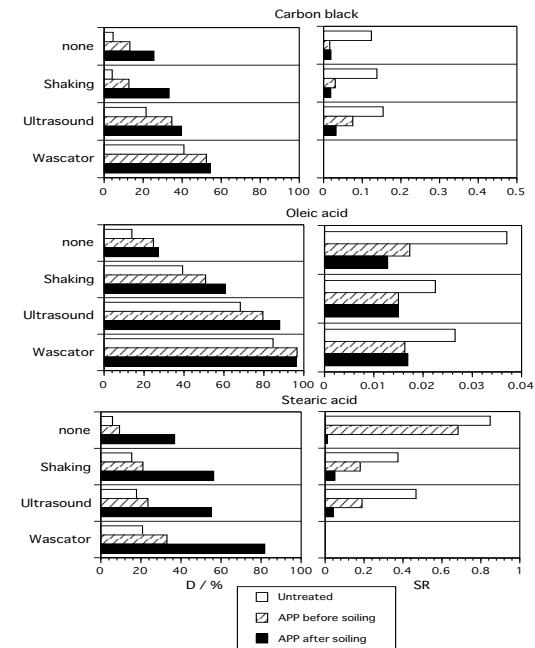


Fig. 2 硫酸ドデシルナトリウム水溶液中で各種機械力で洗浄したときの洗浄性に及ぼすAPP処理効果

### (2) 人工汚染布を用いた実用系へのプラズマ処理適用の検討

#### ①洗浄性に及ぼすプラズマ処理効果

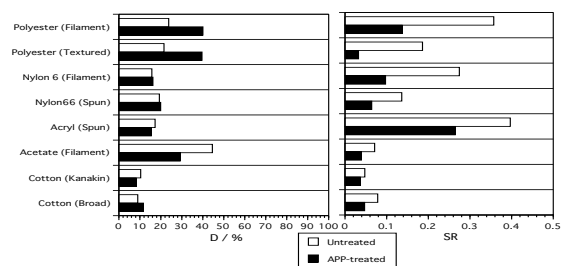


Fig. 3 各種カーボンブラック汚染布の洗浄性に及ぼすAPP処理効果

各種カーボンブラック汚染布と原白布を用いて、SDS 水溶液中で超音波洗浄を行い得られた結果を Fig. 3 に示す。ポリエステル汚染布では、APP 処理により汚れ除去が促進され、再付着が抑制される傾向を示した。しかしながらその他の布では、再付着抑制効果は認められたものの、汚れ除去の促進効果は殆どなく、アセテートでは APP 処理によって却って汚れが除去されにくくなる傾向を示した。

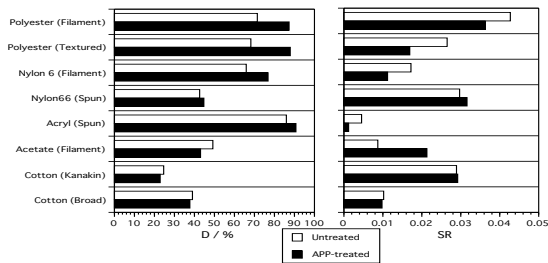


Fig. 4 各種オレイン酸汚染布の洗浄性及び APP 処理効果

各種オレイン酸汚染布と原白布を用いて得られた結果を Fig. 4 に示す。APP 処理による汚れの除去促進と再付着抑制は 2 種のポリエステル布とナイロンフィラメント布で認められたものの、その他の布では殆ど効果がなく、アセテート布では再付着が大きくなる傾向を示した。

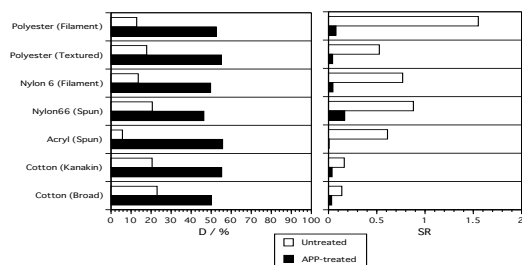


Fig. 5 各種ステアリン酸汚染布の洗浄性及び APP 処理効果

各種ステアリン酸汚染布と原白布を用いて得られた結果を Fig. 5 に示す。すべての布で顕著な汚れ除去促進と再付着抑制が認められた。

オレイン酸は極性が比較的大きい液体油汚れであり、ローリングアップによる除去が可能である。一方、ステアリン酸は極性が小さい固体油汚れであるため、洗浄率が小さかったと考えられる。しかし、ステアリン酸は APP 処理による汚れの親水化の程度が大きく、親水化に加えて流動性の増大が起こっている可能性が示唆された。著者らは APP 処理による単繊維表面の変化を調べてい

る。その結果、表面親水化、すなわちぬれ性や表面酸素濃度の増大はポリエステルが最も大きく、続いてナイロンで、アセテートではあまり変化がなかった。また、ポリエステルとアセテートでは表面に微細な凹凸が生成し、ナイロンでは凹凸の変化は小さかった。表面の親水化および粗面化は、汚れ除去をそれぞれ促進および抑制すると考えると、APP 処理による洗浄性の変化は繊維表面の変化とよく対応している。

## ②大気圧プラズマ処理の殺菌効果

ポリエステルフィラメント加工布および綿カナキン布の生菌数は、未処理では接種菌数に近かった。一方、APP 処理後は検出限界以下で顕著な殺菌効果が示された。

## ③大気圧プラズマ処理による布の損傷

APP 処理により糸の引張強度および伸度に若干の変化が認められるが、ポリエステルフィラメント加工糸以外は測定誤差 ( $\pm 5-10\%$ ) の範囲内であった。

APP 処理前後の各原白布の白色度指数は殆ど変化しなかった。また、処理前後の各原白布の色差は 0.3-0.5 の範囲であり、「かすかに感じられる」に相当する。したがって、APP 処理による布の黄変は極めて小さい。

いずれの染色布でも APP 処理による最大吸収波長での K/S の変化はなく、肉眼的にも退色は認められなかった。ポリエステルやアセテートの黄色染色布では、むしろ APP 処理により K/S が増加する傾向を示した。この原因として、繊維表面の粗面化が考えられる。

以上の結果から、ポリエステルフィラメント加工布の強伸度低下を除いて、APP 処理による被洗物の損傷は殆どなかった。

## (3)モデル洗浄系を用いた大気圧プラズマ処理効果の検証

### ①大気圧プラズマ処理による基質および汚れの表面変化

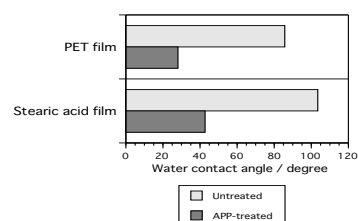


Fig. 6 基質および汚れ表面のぬれ性及び APP 処理の影響

APP 処理前後の基質および汚れに対する水の接触角を Fig. 6 に示す. 処理後は接触角が激減し, 親水化が起こったことがわかる.

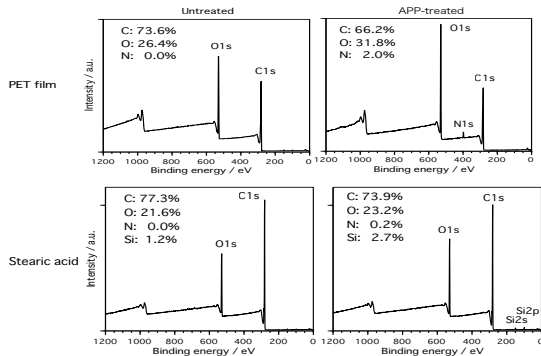


Fig. 7 大気圧プラズマ処理前後の基質および汚れ表面のXPSワイドスペクトル

APP 処理前後の基質および汚れの XPS 分析結果を Fig. 7 に示す. APP 処理により酸素濃度が増大する傾向が認められ, 上記のぬれ性の増大と矛盾のない結果となった.

#### ②洗浄性に及ぼす大気圧プラズマ処理の影響

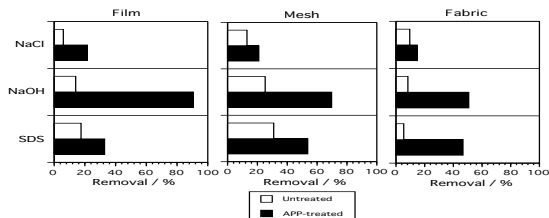


Fig. 8 各種洗浄液中で攪拌洗浄したときの洗浄性に及ぼすAPP処理効果

各種洗浄液中で洗浄を行ったときのフィルム, メッシュおよび布からのステアリン酸除去率をFig. 8に示す. どの基質や洗浄液においても洗浄前にAPP処理を行うと汚れ除去が促進される傾向を示し, とくにアルカリ水溶液中での除去促進効果が大きかった.

#### ③水晶振動子法による大気圧プラズマ処理効果の検証

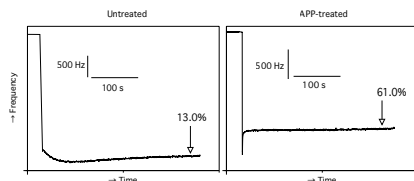


Fig. 9 水酸化ナトリウム水溶液中で洗浄したときの水晶振動子の周波数変化

APP 処理の洗浄促進効果が最も顕著であったアルカリ水溶液中にステアリン酸を付着させた水晶振動子を浸漬し, 攪拌洗浄を行ったときの周波数の経時変化 Fig. 9 に示す. 5分後の洗浄率を算出し, 図中に示す. APP 処理により洗浄率が著しく増大した. 水晶

振動子法で得られた洗浄率はPET膜に付着している汚れの重量変化から求めた値に相当し, 画像処理法で汚れの付着面積変化から求めたPETフィルムの洗浄率と同じ傾向を示したことで, APP処理の洗浄効果を確認した.

以上の結果から, 水系洗浄の前処理としてのAPP照射の有効性が明らかとなった.

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

①K. Gotoh, Y. Nagai and H. Uchinomaru, Introduction of atmospheric pressure plasma to aqueous detergent processes, *J. Oleo Sci.*, in press

②後藤景子, 真里谷奈々  
水系洗濯の前処理としての大気圧プラズマジェットの利用, *日本家政学会誌*, 64(11), 705-714 (2013)

③K. Gotoh and S. Yoshitaka, Improvement of soil release from polyester fabric with atmospheric pressure plasma jet, *Textile Research J.*, 83 (3), 1606-1614 (2013)

[学会発表] (計5件)

①後藤景子, 永井悠, 水系洗浄プロセスへの大気圧プラズマ照射の導入, *日本油化学会第53回年会*, 日本油化学会, 2014年9月9~11日, ホテルロイトン札幌

②後藤景子, 大気圧プラズマ技術による繊維の高機能化, あいち産業科学技術総合センター 尾張繊維技術センター平成25年度研究成果普及講習会, 2014年3月8日

③後藤景子, 内之丸 春華, 真里谷 奈々, 水系洗濯プロセスへの大気圧プラズマ処理の導入, 第45回洗浄に関するシンポジウム, 2013年11月11~12日, タワーホール船堀

④後藤景子, 吉高志穂, 汚れの水系洗浄性に及ぼすプラズマ前処理効果の検討, 第44回洗浄に関するシンポジウム, 2012年11月20~21日, 奈良女子大学

⑤K. Gotoh et al., Investigation of detergency improvement in aqueous systems using artificially soiled fabrics, *World Congress on Oleo Science (WCOS2013)*, 2012年10月1~4日, アルカス佐世保

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

後藤 景子 (GOTOH KEIKO)  
奈良女子大学・生活環境科学系・教授  
研究者番号: 30243356